



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

5

| | | |
|---|---|--|
| <p>(51) 国際特許分類6 C09D 151/06, C09J 151/06</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/26310</p> <p>(43) 国際公開日 2000年5月11日(11.05.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05514</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月7日(07.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/309609 1998年10月30日(30.10.98) JP 特願平11/255662 1999年9月9日(09.09.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.)(JP/JP) 〒114-0002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 浦田啓司(URATA, Keiji)(JP/JP) 上田隆明(UEDA, Takaaki)(JP/JP) 〒740-0003 山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社 化成品開発研究所内 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 箕浦 清(MINOURA, Kiyoshi) 〒102-0073 東京都千代田区九段北3丁目2番2号 九段ビル7階 Tokyo, (JP)</p> | <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> | |
| <p>(54)Title: BINDER RESIN FOR POLYOLEFIN RESIN, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USES THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 ポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂及びその製造法と用途</p> <p>(57) Abstract A binder resin for application to polyolefin resins which is excellent in gasohole resistance, adhesion, weatherability, etc.; and a primer composition, coating composition, ink composition, and adhesive composition. The binder resin comprises a carboxylated chlorinated polyolefin (II) in which the content of components having a molecular weight of 2,000 or lower is 2 % or lower and the ratio of the weight-average molecular weight (Mw) to the number-average molecular weight (Mn), Mw/Mn, is 4 or lower.</p> | | |

(57)要約

本発明はポリオレフィン系樹脂に対し、耐ガソール性及び付着性、耐候性等に優れた、バインダー樹脂及びプライマー組成物、塗料組成物、インキ組成物、接着剤組成物を提供するもので、分子量2,000以下の成分が2%以下で、且つ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比率、即ち、 Mw/Mn の値が4以下であるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)からなるポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|-----------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LK | スリランカ | SG | シンガポール |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BG | ブルガリア | GH | ガーナ | MA | モロッコ | TD | チャド |
| BH | バーレーン | GM | ガンビア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BR | ブラジル | GW | ギニア・ビサウ | MG | マダガスカル | TZ | タンザニア |
| BS | バハマ | HR | クロアチア | MK | マケドニア | TM | トルクメニスタン |
| BT | ブータン | HU | ハンガリー | | 共和国 | TR | トルコ |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CC | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| CG | コンゴ | IL | イスラエル | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CH | スイス | IN | インド | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CI | コートジボワール | IS | アイスランド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CM | カメルーン | IT | イタリア | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CN | 中国 | JP | 日本 | NL | オランダ | YU | ユーゴスラビア |
| CU | キューバ | | | NO | ノルウェー | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CY | キプロス | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CZ | チェコ | KG | キルギスタン | PL | ポーランド | | |
| DE | ドイツ | KP | 北朝鮮 | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | RO | ルーマニア | | |

明 細 書

ポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂及びその製造法と用途

技術分野

本発明はポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などに適用できるバインダー樹脂に関し、更に詳しくは、ポリオレフィン系樹脂成型物やフィルム等の保護又は美粧を目的として用いるプライマー、塗料、インキ、接着剤組成物に関する。

背景技術

プラスチックは、高生産性でデザインの自由度が広く、軽量、防錆、耐衝撃性など多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材、食品包装用フィルム等の材料として多く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成型性、耐薬品性、耐熱性、耐水性、良好な電気特性など多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びが最も期待されている材料の一つである。

しかしながらポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、極性を有する合成樹脂と異なり、非極性で且つ結晶性のため、塗装や接着が困難であると言う欠点を有する。

このような難付着性なポリオレフィン系樹脂の塗装や接着には、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する低塩素化ポリオレフィンが従来よりバインダー樹脂として使用されている。

例えば、特開昭 57-36128 号公報，特開昭 59-166534 号公報，特公昭 63-36624 号公報等には、カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物を含有する塩素含有率が 5 ～ 50 % の低塩素化ポリプロピレン或いは低塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体が、ポリオレフィン系成型品の塗装用プライマーやコーティング用のバインダー樹脂として提案されている。

又、スチレン・共役ジエンブロック共重合体に、水酸基を含有する α ， β -不飽和ビニル単量体をグラフト共重合した変性共重合体を更に塩素化したものを必須成分とした組成物(特開平 4-248845 号公報，特開平 5-25405 号公報)、スチレン・イソブレン・ブロック共重合体のグラフト変性物の塩素化物を必須成分とした組成物(特開平 5-25404 号公報)、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物の塩素化物を必須成分とした組成物(特開平 5-112750 号公報，特開平 5-112751 号公報)等も提案されている。

しかし、これらの組成物は、難付着性のポリオレフィンに対し良好な付着性を示すものの、耐溶剤性の目安となる「耐ガソール性試験」即ち、レギュラーガソリンに対しメタノールやエタノールのような低級アルコールを 10 % 添加したガソリン／アルコール混合液(ガソール)に、塗装板を浸漬し塗膜が剥離するまでの時間で耐溶剤性の良否を判定する試験法において、著しく劣るものである。

又、特公昭 63-50381 号公報，特公平 01-16414 号公報，特開平 8-100032 号公報等に見られるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンをエポキシ樹脂で架橋させる方法は、レギュラーガソリンにのみ浸漬させるいわゆる耐ガソリン性については優れるものの、耐ガソール性については劣るものである。

更に、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを低分子ジオールや水酸基とアミノ基を有する低分子化合物と反応させて得られた

変性塩素化ポリオレフィンを必須成分とした組成物(特開平 7-247381 号公報, 特開平 7-247382 号公報)や、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンとガラス転移点が 60°C 以上のアクリルで変性したアクリル変性塩素化ポリオレフィンを混合した組成物(特開平 10-158447 号公報)等に、耐ガソール性が優れるとの記述が見られるが、いずれも耐ガソール性を満足するものとは言い難いものである。

本発明は、ポリオレフィン系樹脂の成型物やシート等を塗装するために使用される、耐ガソール性と付着性の改良されたプライマー組成物を提供するものである。

発明の開示

上記課題を解決する本発明のプライマー組成物は、ポリオレフィン(I)にカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物から選ばれた少なくとも 1 種の不飽和カルボン酸モノマーを 1～10 重量%グラフト共重合した後、塩素含有率が 10～30 重量%まで塩素化したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンであって、該カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの低分子量領域である分子量 2,000 以下の成分が 2%以下しか含有せず、且つ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比率、即ち、 M_w/M_n の値が 4 以下であるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)を主たるバインダー樹脂としたポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂である。

本発明に関わる不飽和カルボン酸をグラフト共重合したポリオレフィン、ポリオレフィンを熱溶融し、必要であれば熱分解により減粘或いは減成し、回分式或いは連続式でラジカル発生剤の存在下にカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物の不飽和カルボン酸モノマーを 1～10 重量%グラフト重合して得ることができる。

原料のポリオレフィン(I)としては、結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体等を単独又は2種以上混合して使用できるが、バインダー樹脂の作業性や接着性の点から重量平均分子量が10,000~150,000の結晶性ポリプロピレンか又は、重量平均分子量10,000~150,000で且つプロピレン成分を70~97モル%含有し、 α -オレフィンの炭素数が2又は4~6であるプロピレン- α -オレフィン共重合体か又は、重量平均分子量が10,000~150,000で且つプロピレン成分を70~97モル%、ブテン成分を2~25モル%、エチレン成分を2~25モル%含有するプロピレン-ブテン-エチレンの三元共重合体等が使用できる。プロピレン- α -オレフィン共重合体の場合、 α -オレフィン単位は例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン及び1-ヘキセンから選ばれる少なくとも1種の炭素数が2又は4~6の α -オレフィンが好ましい。

原料ポリオレフィン(I)の重量平均分子量が10,000に満たないか、プロピレン成分が70モル%に満たないとポリオレフィン系樹脂に対する付着性と耐ガソール性が悪くなり、重量平均分子量が150,000を超えるとエアースプレー等で塗装する際プライマーが微粒化せず、塗装面の美観が損なわれるため好ましくない。又、プロピレン- α -オレフィン共重合体の α -オレフィンの炭素数が6を超えるとポリプロピレン系樹脂に対する付着性が悪くなる。又、三元共重合体であるプロピレン-ブテン-エチレン共重合体のプロピレン含有量は前述した70~97モル%が好ましく、ブテン含有量は2~25モル%が好ましく、エチレン含有量は2~25モル%が好ましい。

カルボキシル基を導入するために使用できる不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マ

レイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸等があり、グラフト共重合量としてはポリオレフィンに対し1～10重量%が好ましい。1%未満だとガソール性が悪くなり、上塗り塗料との付着も悪くなる。10%を超えるとポリオレフィン系樹脂との付着が悪くなると同時に、水素結合による溶液の粘度上昇が見られ保存時ゲル化したり、エアスプレー等の作業性が悪くなる。

ポリオレフィン(I)と不飽和カルボン酸モノマーとのグラフト共重合反応に用いられるラジカル発生剤として、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーフタレートのようなパーオキシド類やアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類がある。

本発明に用いるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)の塩素含有率は、10～30重量%が好ましい。塩素含有率が10重量%に満たないと、トルエンやキシレン等の有機溶剤に対する溶解性が劣り均一な溶液が得られず、低温でゲル化したりツブが発生するためプライマーとして適用できなくなる。塩素含有率が30重量%を超えるとポリオレフィン系樹脂に対する付着性と耐ガソール性が悪くなるため好ましくない。

本発明に用いるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)の低分子量領域の成分は少ないほど耐ガソール性が良好になる。即ち、分子量2,000以下の成分が2%を超えて含有すると耐ガソール性が著しく悪くなる。又、(II)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比率、即ち、 M_w/M_n の値は4以下が好ましい。高分子量領域の成分が増大することで4を超えた場合、エアースプ

レー等で塗装する際プライマーが微粒化せず、塗工面の美観が損なわれるため好ましくない。低分子量領域の成分が増大することで4を超えた場合、耐ガソール性が悪くなる。

尚、分子量2,000以下の低分子量成分含有率及び重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比率、即ち、 M_w/M_n の測定は、分子量既知かつ分子量分布の狭いポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定した。

本発明に用いるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)は、不飽和カルボン酸をグラフト共重合したポリオレフィンを、塩素化反応溶媒、例えばクロロホルム、四塩化炭素、テトラクロルエチレン、テトラクロルエタン等に完全に加温溶解し、次いで上記したようなラジカル発生剤の存在下あるいは紫外線の照射下、又はこれらラジカル発生剤や紫外線の不存在下において、加圧又は常圧下で塩素ガスを吹き込み、反応させて得ることができる。塩素化反応温度は通常60℃～120℃の間で行われる。

カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの低分子量成分を除去する方法は、(1)塩素化する前のカルボキシル基含有ポリオレフィン中の低分子量成分を溶剤で抽出除去する方法、(2)塩素化した後のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン中の低分子量成分を溶剤で抽出除去する方法、の二通りの方法が提案できる。

(1)の方法で低分子量成分を除去するには、塩素化する前のカルボキシル基含有ポリオレフィンを粉末状か顆粒状かペレット状か熔融状にし、沸点が120℃以下の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類の群から選ばれたこれらの単独溶剤もしくは混合溶剤を加え、10～100℃の温度範囲で低分子量成分をこれらの溶剤に溶出させることで取り除くことが出来る。

溶剤の沸点を120℃以下としたのは、沸点が高すぎると、カルボキシル含有ポリオレフィンやカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)中に残存し易くなり、該溶媒が塩素化されたり、プライマー物性を低下させるため好ましくない。

抽出する際の温度を10～100℃としたのは、10℃未満だと低分子量成分の抽出除去が不完全となるため好ましくない。又、100℃を超えると高分子量成分まで除去され、回収率が低下するため好ましくない。沸点が100℃以下の溶剤を用いる場合、完全に密閉された圧力容器中で溶剤抽出を行うのが好ましい。

(2)の方法で低分子量成分を除去する方法も、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを(1)の方法に準じて行うことで可能である。抽出する際の温度は、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが溶液の場合はできるだけ低い方が好ましいが、0℃未満だと粘度が高くなりすぎるため低分子量成分の溶剤抽出が効率よく行えない。室温より高くなると抽出溶剤中にカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが大量に溶解込み、回収率が低下するため好ましくない。カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが固形品の場合、抽出温度は高い方がよいが、100℃を超えると脱塩酸等を生じ不安定になるため好ましくない。

低分子量成分を除去するための沸点が120℃以下の溶剤の代表的なものとして、脂肪族炭化水素の場合、ペンタン、2-メチルペンタン、ヘキサン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、石油エーテル、石油ベンジン等が例示できる。芳香族炭化水素の場合、ベンゼン、トルエン等が例示できる。脂環族炭化水素の場合、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が例示できる。ハロ

ゲン化炭化水素の場合、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等が例示できる。アルコール類の場合、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール等が例示できる。エステル類の場合、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸 sec-ブチル等が例示できる。ケトン類の場合、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン等が例示できる。エーテル類の場合、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル等が例示できる。

本発明に用いるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) は、クリヤーワニス状態でそのままコーティングしたり、スプレー塗装して使用できるが、二酸化チタン、カーボンブラック、アルミペースト、着色顔料等を加え、必要であればその他の添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料沈降防止剤を添加し混練することにより、ポリオレフィン系樹脂成型物やフィルム用のプライマー、塗料、インキとして使用することができる。又、これら基材の接着剤としても使用できる。

又、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) はそれだけでバランスの取れた塗膜物性を示すが、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂を添加して使用することにより更に特徴のあるバインダー樹脂組成物が得られる。

上記樹脂の添加は、上塗り塗料との付着性や、塩素化ポリオレフィン系樹脂の欠点であった耐候性が改善されるため非常に有用である。このような理由から、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II) / 上記樹脂群 = 3 / 7 ~ 9 / 1 の重量比で混合した樹脂を主たるバインダー樹脂とすることにより、更に改良されたバインダー樹脂組成物が得られる。

即ち、従来のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンに上記の樹脂群を混合するとポリオレフィンに対する付着性が低下する上、耐ガソール性が著しく低下するのに対し、本発明のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)の場合、上記樹脂群を最高7割まで混合しても付着性や耐ガソール性を損なうことはない。又、上記樹脂で二酸化チタン、カーボンブラック、着色顔料等を予め練肉しておいて(II)を混合すると安定した顔料分散が得られるという利点がある。即ち、安定した顔料分散が得られる上記樹脂の最低必要量は1割である。

上記した方法で得られるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)のような塩素化樹脂には、従来から安定剤としてエポキシ化合物を添加して使用する。エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が100から500程度のもので、一分子中のエポキシ基が1個以上有するエポキシ化合物が例示できる。

例えば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油。また、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類。エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環化合物。ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロルヒドリンを縮合した、例えば、ビスフェ

ノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。また、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されているステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを併用して使用してかまわない。

上記した方法で得られるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)は、塩素化反応終了後、塩素化溶媒を留去した後、良溶剤であるトルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素に溶剤置換し、エポキシ化合物等の安定剤を添加して使用できるが、本発明のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)の場合、含有するカルボキシル基に由来する水素結合のため、溶液が経時的に粘度上昇する。これを防ぐために、極性のある溶剤、例えば、酢酸エチルのようなエステル系溶剤、メチルエチルケトンのようなケトン系溶、テトラヒドロフランのようなエーテル系溶剤、イソプロパノールのようなアルコール系溶剤を一部添加して用いることができる。とりわけ、アルコール系溶剤は効果が顕著で、溶剤組成中に1~10wt%添加させれば良い。

又、塩素化反応終了後、クロロホルム等の塩素化反応溶媒中の塩酸を除去した後、安定剤としてエポキシ化合物等を添加し、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給して固形化してからトルエン等の溶剤に溶解しても良い。固形化の方法は公知の方法、例えば押出機の出口部分に水中カットペレタイザーを備えたベント付押出機、及びストランド状の樹脂をカットするペレタイザー等を使用して実施できる。

本発明の特徴とするところは、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの低分子量成分を除去し、しかも重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比、即ち、適度な M_w/M_n の値を有するカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)で、ポリオレフィン系樹脂に対し優れた付着性及び耐ガソール性を示すプライマー組成物を得ることにある。低分子量成分を除去することで何故耐ガソール性が向上するのか明確ではないが、これらの低分子量成分はポリオレフィンが熱や触媒で分解したオレフィンオリゴマーに、塩素とカルボン酸が付加したものと考えられる。この成分がガソールの成分であるガソリンとアルコールに膨潤もしくは溶解するため耐ガソール性が低下すると考えれば、低分子量成分を除去することは耐ガソール性が向上する理由の一つといえる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(製造例 1)

重量平均分子量が 40,000 である結晶性ポリプロピレン 5 kg を、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180℃で一定に保たれた湯浴中で完全に

溶融した。フラスコ内を窒素で置換し、攪拌を行いながら無水マレイン酸 300 g を約 5 分かけて投入し、次にジ-*tert*-ブチルパーオキサイド 20 g を 50 ml のヘプタンに溶解し滴下ロートより約 30 分間かけて投入した。このとき、系内を 180°C に保ち、更に 15 分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約 30 分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除き、無水マレイン酸が共重合された無水マレイン酸変性ポリプロピレンを得た。

次にこの生成物を常温まで冷却した後粉碎し、5 kg を攪拌機を取り付けた圧力容器に投入し、次いで *n*-ヘキサン (bp. 68.7°C) 5 kg とメチルエチルケトン (bp. 79.6°C) 5 kg を投入し、100°C で 4 時間攪拌させながら低分子量成分を溶剤に溶出させた。次に溶剤を濾過で取り去り濾過残渣を上記の溶剤で洗浄した後、送風乾燥機で 70°C - 24 時間乾燥させ、低分子量成分が除去された無水マレイン酸変性ポリプロピレン 4.65 kg を得た。

次に低分子量が除去された無水マレイン酸変性ポリプロピレン 4 kg をグラスライニングされた反応釜に投入し、80 リットルのクロロホルムを加え、4 kg/cm² の圧力下に、120°C で十分溶解した後、温度を 110°C に保ちながら塩素ガスを反応釜底部より吹き込み、塩素含有率が 25 重量% になるまで塩素化反応を行った。溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン/シクロヘキサン = 65 / 35 (wt) の混合溶剤に置換し、安定剤としてエピコート 828 (ビスフェノール A とエピクロルヒドリンの縮合物でエポキシ当量が 184 ~ 194 のエポキシ樹脂、シェル化学社製) を固形分に対し 4 % 添加し濃度調整を行い、固形分濃度 20 % 溶液のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン (A-1) を得た。

(A-1) の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 2.90$ であり、分子量 2,000 以下の低分子量成分の含有率は 0.25 % であった。

た。

(製造例 2)

重量平均分子量が 120,000 でプロピレン成分が 75 モル%, ブテン成分が 17 モル%, エチレン成分が 8 モル% のプロピレン-ブテン-エチレン共重合体 (三元共重合体) 5 kg を、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180℃ で一定に保たれた湯浴中で完全に溶解した。フラスコ内を窒素で置換し攪拌を行いながら無水マレイン酸 350 g を約 5 分かけて投入し、次にジクミルパーオキサイド 35 g を 50 ml のヘプタンに溶解し滴下ロートより約 30 分間かけて投入した。このとき、系内を 180℃ に保ち、更に 15 分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約 30 分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除き、無水マレイン酸が共重合された無水マレイン酸変性プロピレン-ブテン-エチレン共重合体を得た。

次にこの生成物をペレット状にし、5 kg を攪拌機と溶剤を環流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに投入し、次いで酢酸エチル (bp. 77.1℃) 10 kg を投入し、77℃ で 4 時間溶剤を環流させながら低分子量成分を溶剤に溶出させた。次に溶剤を濾過で取り去り濾過残渣を上記の溶剤で洗浄した後、送風乾燥機で 70℃ - 24 時間乾燥させ、低分子量が除去された無水マレイン酸変性プロピレン-ブテン-エチレン共重合体 4.75 kg を得た。

次に低分子量が除去された生成物 4 kg をガラスライニングされた反応釜に投入し 80 リットルのクロロホルムを加え、3 kg/cm² の圧力下に 100℃ で十分に攪拌溶解した後、紫外線を照射しながら反応温度を 80℃ に保ちながら、塩素ガスを反応釜の底部より吹き込み、塩素含有率が 12 重量% になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン置換し、安定

剤としてエピコート 828 を固形分に対し 4 % 添加し濃度調整を行い、固形分濃度 20 % トルエン溶液のカルボキシル基含有塩素化プロピレンーブテンーエチレン共重合物 (A-2) を得た。

(A-2) の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 3.85$ であり、分子量 2000 以下の低分子量成分の含有率は 1.20 % であった。

(製造例 3)

重量平均分子量が 50,000 でプロピレン成分が 94 モル%、エチレン成分が 6 モル% のプロピレンーエチレン共重合物を採取する以外は製造例-2 と全く同様な方法で無水マレイン酸を共重合させ、無水マレイン酸変性プロピレンーエチレン共重合物を得た。

次にこの生成物を常温まで冷却した後粉碎し、5 kg を攪拌機と溶剤を環流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに投入し、次いでメチルエチルケトン (bp. 79.6°C) 10 kg を投入し、79°C で 4 時間溶剤を環流させながら低分子量成分を溶剤に溶出させた。次に溶剤を濾過で取り去り濾過残渣を上記の溶剤で洗浄した後、送風乾燥機で 70°C - 24 時間乾燥させ、低分子量成分が除去された無水マレイン酸変性プロピレンーエチレン共重合物 4.7 kg を得た。

次にこの生成物 4 kg をガラスライニングされた攪拌機付きの反応釜に投入し 80 リットルのクロロホルムを加え、3 kg/cm² の圧力下に 110°C で十分溶解した後、反応触媒としてアソビスイソブチロニトリル 5 g を添加し、塩素ガスを反応釜の底部より吹き込み、塩素含有率が 17 重量% になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムを一部エバポレーターで留去した後、安定剤として tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル (モノエポキシ) を固形分に対し 5 % 添加し、残余のクロロホルムを減圧留去するためのベント口を設置したベント付押出機で完全に除去し、カルボキシル基含有塩素

化プロピレン-エチレン共重合物の固形物を得た。次にこの固形物をトルエンに溶解し、固形分濃度20%トルエン溶液に調整した(A-3)を得た。

(A-3)の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 3.65$ であり、分子量2,000以下の低分子量成分の含有率は0.75%であった。

(製造例4)

製造例-1の低分子量成分が除去されていない無水マレイン酸変性ポリプロピレン5kgをガラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、4kg/cm²の圧力下に120℃で十分溶解した後、温度を110℃に保ちながら紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み、塩素含有率が25重量%になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルム(bp.61.2℃)をエバポレーターで固形分濃度が25%になるまで濃縮した。次に室温で、この濃縮液1kgを10リットルのアセトン(bp.56.1℃)中に滴下し、パンくず状の沈殿物を生じさせ遠心分離によりこの沈殿物を回収した(回収率:70%)。尚、低分子量成分は上澄液に溶出することで除去される。

次にこの沈殿物を減圧乾燥し、安定剤としてエピコート828を固形分に対し4%添加し、トルエン/シクロヘキサン=65/35(wt)の混合溶剤に溶解し、固形分濃度20%溶液の低分子量成分を除去したカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン(A-4)を得た。

(A-4)の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 2.55$ であり、分子量2,000以下の低分子量成分の含有率は0.12%であった。

(製造例5)

製造例－２の低分子量成分が除去されていない無水マレイン酸変性プロピレンーブテンーエチレン共重合体 5 kg をガラスライニングされた攪拌機付きの反応釜に投入し 80 リットルのクロロホルムを加え、 3 kg/cm^2 の圧力下に 100°C で十分に攪拌溶解した後、ラジカル発生剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 5 g 加えこの温度を保ちながら、塩素ガスを反応釜の底部より吹き込み、塩素含有率が 12 重量% になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン (bp. 110.6°C) 置換し固形分濃度 20 % トルエン溶液に調整した。次に 10°C の温度で、この溶液 1 kg を 10 リットルのメタノール (bp. 64.5°C) 中に滴下し、パンくず状の沈殿物を生じさせ遠心分離によりこの沈殿物を回収した (回収率: 60 %)。尚、低分子量成分は上澄液に溶出することで除去される。

次にこの沈殿物を減圧乾燥し、安定剤としてエピコート 828 を固形分に対し 4 % 添加し、トルエンに溶解し固形分濃度 20 % トルエン溶液のカルボキシル基含有塩素化プロピレンーブテンーエチレン共重合体 (A-5) を得た。

(A-5) の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 3.26$ であり、分子量 2,000 以下の低分子量成分の含有率は 0.80 % であった。

(製造例 6)

製造例－３の低分子量成分を除去していない無水マレイン酸変性プロピレンーエチレン共重合体 5 kg をガラスライニングされた攪拌機付きの反応釜に投入し、80 リットルのクロロホルムを加え、 3 kg/cm^2 の圧力下に 110°C で十分溶解した後、ラジカル発生剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 5 g 加えこの温度を保ちながら、塩素ガスを反応釜の底部より吹き込み、塩素含有率が 17 重量% に

なるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去した後、安定剤として tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル（モノエポキシ）を固形分に対し5%添加し、残余のクロロホルムを減圧留去するためのベント口を設置したベント付押出機で完全に除去し、カルボキシル基含有塩素化プロピレンーエチレン共重合物のペレット状の固形物を得た。

次にこのペレット4kgを攪拌機と溶剤を環流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに投入し、次いでエタノール(bp.78.3°C)9kgとシクロヘキサン(bp.80.7°C)1kgを投入し、78°Cで4時間溶剤を環流させながら低分子量成分を溶剤に溶出させた。次に溶剤を濾過で取り去り濾過残渣を上記の溶剤で洗浄した後減圧乾燥した。この時の回収率は65%であった。次に安定剤として tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルを固形分に対し4%添加し、トルエンに溶解し固形分濃度20%トルエン溶液の低分子量成分が除去された無水マレイン酸変性塩素化プロピレンーエチレン共重合物(A-6)を得た。

(A-6)の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 2.78$ であり、分子量2,000以下の低分子量成分の含有率は0.35%であった。

(製造例7)

製造例-1の低分子量成分が除去されていない無水マレイン酸変性ポリプロピレン5kgをガラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、4kg/cm²の圧力下に120°Cで十分溶解した後、温度を110°Cに保ちながら紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み、塩素含有率が25重量%になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン/シクロヘキサン=65/35(wt)の混合溶剤

に置換し、安定剤としてエピコート 828 を固形分に対し 4 % 添加し濃度調整を行い、固形分濃度 20 % 溶液のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン (B-1) を得た。

(B-1) の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 5.77$ であり、分子量 2,000 以下の低分子量成分の含有率は 3.65 % であった。

(製造例 8)

製造例-2 の低分子量成分が除去されていない無水マレイン酸変性プロピレン-ブテン-エチレン共重合体 5 kg を、グラスライニングされた攪拌機付きの反応釜に投入し、80 リットルのクロロホルムを加え、 3 kg/cm^2 の圧力下に 100°C で十分に攪拌溶解した後、ラジカル発生剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 5 g 加えこの温度を保ちながら、塩素ガスを反応釜の底部より吹き込み、塩素含有率が 12 重量% になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン置換し、安定剤としてエピコート 828 を固形分に対し 4 % 添加し濃度調整を行い、固形分濃度 20 % トルエン溶液のカルボキシル基含有塩素化プロピレン-ブテン-エチレン共重合体 (B-2) を得た。

(B-2) の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 9.58$ であり、分子量 2,000 以下の低分子量成分の含有率は 7.05 % であった。

(製造例 9)

製造例-3 の低分子量成分が除去されていない無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体 5 kg を、グラスライニングされた攪拌機付きの反応釜に投入し、80 リットルのクロロホルムを加え、 3 kg/cm^2 の圧力下に 110°C で十分溶解した後、ラジカル発生剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 5 g 加えこの温度を保ちな

がら、塩素ガスを反応釜の底部より吹き込み、塩素含有率が17重量%になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムを一部エバポレーターで留去した後、安定剤として tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルを固形分に対し4%添加し、残余のクロロホルムを減圧留去するためのベント口を設置したベント付押出機で完全に除去し、カルボキシル基含有塩素化プロピレン-エチレン共重合物の固形物を得た。次にこの固形物をトルエンに溶解し、固形分濃度20%トルエン溶液に調整した(B-3)を得た。

(B-3)の分子量測定を行ったところ、 $M_w/M_n = 7.06$ であり、分子量2,000以下の低分子量成分の含有率は4.65%であった。

製造例で得たカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)の内容を表1に示した。又、(II)と混合して用いる合成樹脂の内容を表2に示した。

[表 1]

製造例 1 ～ 9 で得たカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) の内容

| 製造例 | 原料ポリオレフィン | 塩素含有率 (%) | Mw/Mn | 分子量2000以下の含有量 (%) |
|--------|-----------------|-----------|-------|-------------------|
| 1(A-1) | 結晶性ポリプロピレン | 25 | 2.90 | 0.25 |
| 2(A-2) | プロピレン-ブテン-1共重合物 | 12 | 3.85 | 1.20 |
| 3(A-3) | プロピレン-1ヘキセン共重合物 | 17 | 3.65 | 0.75 |
| 4(A-4) | 結晶性ポリプロピレン | 25 | 2.55 | 0.12 |
| 5(A-5) | プロピレン-ブテン-1共重合物 | 12 | 3.26 | 0.80 |
| 6(A-6) | プロピレン-1ヘキセン共重合物 | 17 | 2.78 | 0.35 |
| 7(B-1) | 結晶性ポリプロピレン | 25 | 5.77 | 3.65 |
| 8(B-2) | プロピレン-ブテン-1共重合物 | 12 | 9.58 | 7.05 |
| 9(B-3) | プロピレン-1ヘキセン共重合物 | 17 | 7.06 | 4.65 |

製造例 1 ～ 9 の固形分濃度は全て 20 % である。

(実施例 1 ～ 12 及び比較例 1 ～ 3)

表 2 に示したプライマー配合処方に準じサンプリングを行い、サンドグラインダーミルで 1 時間混練した後、フォードカップ No. 4 で 13 ～ 14 秒 / 20 °C になるようキシレンで粘度調整を行いプライマーを作製した。尚、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) と混合して用いる合成樹脂を表 3 に示した。

次にこのプライマーを、水で洗浄したポリプロピレン板に膜厚 10 μm になるようスプレー塗装し、数分後、2 液硬化型ウレタン塗料を膜厚が 30 ～ 40 μm になるようスプレー塗装し、約 15 分間

室温で乾燥した後 80℃で 30 分間強制乾燥を行った。3 日間室温で静置後、塗膜の試験を行った。塗膜の試験結果を表 4 に示した。

[表 2]

| プライマー配合処方 | | | | | | | | | | | | | [重量部] | | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| 樹脂組成物 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
| A-1 | 100 | - | - | - | - | - | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| A-2 | - | 100 | - | - | - | - | - | 60 | - | - | - | - | - | - | - |
| A-3 | - | - | 100 | - | - | - | - | - | 50 | - | - | - | - | - | - |
| A-4 | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | 70 | - | - | - | - | - |
| A-5 | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | 80 | - | - | - | - |
| A-6 | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | 90 | - | - | - |
| B-1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - |
| B-2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | - |
| B-3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 |
| デスメレン A160 | - | - | - | - | - | - | 23.3 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| パライト A-11 | - | - | - | - | - | - | - | 8 | - | - | - | - | - | - | - |
| フタルキッド V904 | - | - | - | - | - | - | - | - | 20 | - | - | - | - | - | - |
| ニッパラン 165 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 6 | - | - | - | - | - |
| デスメレン 1900U | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4 | - | - | - |
| ニッパラン 5138 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 6.7 | - | - | - |
| 二酸化チタン | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 |
| カーボンブラック | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| キシレン | - | - | - | - | - | - | 46.7 | 32 | 30 | 24 | 16 | 3.3 | - | - | - |

[表 3]

製造例で得た加水分解基含有塩素化ポリブレン(II)と混合して用いる合成樹脂の内容

| | 樹脂の種類 | 加熱残分 (%) | OH含有率 (%) | メーカー |
|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| デスモフェン A160 | アクリルポリオール | 60 | 1.6 | バイエル |
| ハロライト A-11 | アクリル樹脂 | 100 | — | ローム・アンド・ハース |
| アラルキット V904 | アラルキット樹脂 | 50 | — | 日立化成工業 |
| ニッポラン 165 | ポリエステルポリオール | 100 | 1.7 | 日本ポリウレタン工業 |
| デスモフェン 1900U | ポリエステルポリオール | 100 | 1.7 | バイエル |
| ニッポラン 5138 | ウレタン樹脂 | 30 | — | 日本ポリウレタン工業 |

[表 4]

塗膜試験結果 (プライマー性能試験)

| | 耐ガソール性 | 付着性 | 耐温水性 | 耐湿性 |
|-----------|------------------|---------|------------------|------------------|
| 実施例 1 | 5時間浸漬後 塗膜剥離せず | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 2 | 3時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 3 | 4時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 4 | 5時間浸漬後 塗膜剥離せず | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 5 | 4時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 6 | 5時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 7 | 2時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 8 | 2時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 9 | 2時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 10 | 3時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 11 | 2時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 実施例 12 | 4時間浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 比較例 1 | 50分浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性良好 |
| 比較例 2 | 30分浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性不良 | 塗装面異常なし 付着性不良 |
| 比較例 3 | 40分浸漬後 塗膜剥離 | 100/100 | 塗装面異常なし 付着性良好 | 塗装面異常なし 付着性不良 |

塗膜試験方法 1 (プライマー性能試験)

○耐ガソール性

レギュラーガソリン：エタノール＝9：1の混合ガソリンに、両端をカットした塗装板を浸漬し、カットした塗面の端から2mm程剥離するまでの時間で判定した。

○付着性

塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥がし、残存する碁盤目の数を調べた。

○耐温水性

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬し塗膜の状態を調べた。又、塗面上に素地に達するスクラッチ(×印)を入れ、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥し塗膜の付着性を調べた。

○耐湿性

50℃相対湿度98%の雰囲気中に240時間放置し、耐温水性と同様な方法で、塗膜の状態と付着性を調べた。

[実施例13～18及び比較例4～6]

表5に示した塗料配合処方に準じサンプリングを行い、サンドグライNDERミルで1時間混練した後、フォードカップNo.4で12～13秒/20℃になるようキシレンで粘度調整を行い白塗料を作製した。

次にこの白塗料を、水で洗浄したポリプロピレン板に膜厚40μmになるようスプレー塗装し、15分間室温で乾燥した後80℃－30分間強制乾燥した。1週間室内に静置した後、塗膜の試験を行った。塗膜の試験結果を表6に示した。

[表 5]

塗料配合処方

[重量部]

| 樹脂組成物 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 | 実施例 17 | 実施例 18 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| A-1 | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| A-2 | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — |
| A-3 | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — |
| A-4 | — | — | — | 100 | — | — | — | — | — |
| A-5 | — | — | — | — | 100 | — | — | — | — |
| A-6 | — | — | — | — | — | 100 | — | — | — |
| B-1 | — | — | — | — | — | — | 100 | — | — |
| B-2 | — | — | — | — | — | — | — | 100 | — |
| B-3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 100 |
| フタルキッド V904 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| 二酸化チタン | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 |
| キシレン | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |

[表 6]

塗膜試験結果（塗料性能試験）

| | | | 實施 例13 | 實施 例14 | 實施 例15 | 實施 例16 | 實施 例17 | 實施 例18 | 比較 例4 | 比較 例5 | 比較 例6 |
|-------------------|------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| 付 着 性 | | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 促進 耐 候 性 | 白色度 (%) | 0時間 | 85 | 84 | 85 | 83 | 82 | 86 | 84 | 86 | 83 |
| | | 200時間 | 84 | 84 | 83 | 82 | 81 | 83 | 77 | 75 | 74 |
| | | 500時間 | 82 | 81 | 81 | 80 | 80 | 82 | 66 | 64 | 60 |
| | | 1000時間 | 80 | 79 | 80 | 79 | 78 | 77 | 55 | 53 | 50 |
| | | | | | | | | | | | |
| 耐溫水性 (40℃) | | 120時間 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ | △ |
| | | 240時間 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| 耐濕性 50℃—98%RH | | 120時間 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | △ | △ |
| | | 240時間 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × |

表中の評価基準 ◎：良好 ○：ほぼ良好 △：やや不良 ×：不良

塗膜試験方法 2 (塗料性能試験)

○付着性

塗面上に 1 mm 間隔で素地に達する 100 個の碁盤目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて 180° 方向に引き剥がし、残存する碁盤目の数を調べた。

○促進耐候性

カーボンアーク式のサンシャインウエザーメーターを使用した。白色度はハンターで測定した。

○耐温水性

40℃の温水に塗装板を 120 時間及び 240 時間浸漬し、塗膜の状態を調べた。又、塗面上に素地に達するスクラッチ (×印) を入れ、その上にセロファン粘着テープを密着させて 180° 方向に引き剥がし塗膜の付着性を調べた。

○耐湿性

50℃相対湿度 98%の雰囲気 120 時間及び 240 時間静置し、耐温水性と同様な方法で、塗膜の状態と付着性を調べた。

[実施例 19 ~ 24 及び比較例 7 ~ 9]

表 7 に示したインキ配合処方に準じサンプリングを行い、サンドグラインダーミルで 3 時間混練した後、No. 3 ザーンカップで 25 ~ 30 秒 / 20℃になるようトルエンで粘度調整を行い赤インキを作製した。

次にこの赤インキを、コーティングロッド No. 14 で未処理ポリプロピレンフィルム (以下未処理 PP と称す) とコロナ放電処理ポリプロピレンフィルム (以下処理 PP と称す) にそれぞれ塗工し、24 時間室で乾燥した後、セロファン粘着テープを用いセロテープ剥離試験及びヒートシール強度試験を行った。試験結果を表 8 に示した。

[表 7]

| インキ配合処方 | | | | | | | [重量部] | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| 樹脂組成物 | 実施例 19 | 実施例 20 | 実施例 21 | 実施例 22 | 実施例 23 | 実施例 24 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 |
| A-1 | 150 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| A-2 | — | 150 | — | — | — | — | — | — | — |
| A-3 | — | — | 150 | — | — | — | — | — | — |
| A-4 | — | — | — | 150 | — | — | — | — | — |
| A-5 | — | — | — | — | 150 | — | — | — | — |
| A-6 | — | — | — | — | — | 150 | — | — | — |
| B-1 | — | — | — | — | — | — | 150 | — | — |
| B-2 | — | — | — | — | — | — | — | 150 | — |
| B-3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 150 |
| ニッポラン 5138 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 |
| *カーミン 6 BN | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 |

*カーミン 6 BN : アゾ系有機顔料、赤 (東洋インキ製造(株)製)

[表 8]

インキ試験結果

| | | 実施 例19 | 実施 例20 | 実施 例21 | 実施 例22 | 実施 例23 | 実施 例24 | 比較 例7 | 比較 例8 | 比較 例9 |
|---------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| セロテープ 剥離 | 未処理 P P | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 | 不良 |
| | 処理 P P | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 良好 | 良好 |
| ヒートシール 強度 (g/cm) | 未処理 P P | 158 | 160 | 157 | 155 | 153 | 161 | 76 | 85 | 92 |
| | 処理 P P | 255 | 280 | 275 | 266 | 271 | 287 | 135 | 155 | 152 |

インキ試験方法

○セロテープ剥離試験

インキ塗工面にセロファン粘着テープを貼り付け、一気に引き剥がしたときの塗工面のインキの剥離状態で判定した。

○ヒートシール強度試験

インキ塗工面を重ね合わせて、 $110^{\circ}\text{C} - 1\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で2秒間圧着しヒートシールを行い、室内に24時間静置後テンシ

ロンで180°剥離強度試験を行った。引っ張り速度(50mm/min)。

[実施例25～31及び比較例10～12]

(A-1)～(A-6)及び(B-1)～(B-3)の塩素化ポリオレフィン溶液を、コーティングロッドNo. 20で未処理PPと処理PPにそれぞれ塗工し、24時間室で乾燥した後、ヒートシール強度試験を行った。接着試験結果を表9に示した。尚、ヒートシール強度試験方法は上記した方法に準じた。

[表9]

接着試験結果

| | | 実施 例25 A-1 | 実施 例26 A-2 | 実施 例27 A-3 | 実施 例28 A-4 | 実施 例29 A-5 | 実施 例30 A-6 | 比較 例10 B-1 | 比較 例11 B-2 | 比較 例12 B-3 |
|--------------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ヒートシール 強度(g/cm) | 未処理PP | 345 | 368 | 371 | 355 | 382 | 379 | 163 | 172 | 168 |
| | 処理PP | 430 | 462 | 450 | 482 | 473 | 457 | 268 | 289 | 276 |

産業上の利用可能性

表4の結果より、実施例1～6のように、低分子量領域が除去されたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)は、耐ガソール性や耐温水性、耐湿性が優れている。又、実施例7～12のように、該カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)にアルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂等を混合しても、耐ガソール性の著しい低下はなく、耐湿性や耐温水性も優れている。一方、比較例1～3のように、低分子量領域が除去されていないカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)は、耐ガソール性が著しく悪くなり、耐温水性、耐湿性においてやや劣る結果となっ

ている。このことより本発明のプライマー組成物がポリオレフィン系樹脂成型物に対し、有用であることが分かる。

表 6 の結果より、実施例 13～18 のように、低分子量域が除去されたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) にアルキッド樹脂である「フタルキッド V904」を混合して作製した白塗料は、促進耐候性や耐水性、耐湿性の各試験後に大きな劣化は見られない。しかしながら、比較例 4～6 のように、低分子量領域が除去されていないカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを用いて同様に作製した白塗料は、促進耐候性試験後に塗面に黄変が見られ、耐温水性及び耐湿性の各試験後に付着低下が見られた。このことより本発明の塗料組成物がポリオレフィン系樹脂成型物に対し、有用であることが分かる。

表 8 の結果より、実施例 19～24 のように、低分子量域が除去されたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) にウレタン樹脂である「ニッポラン 5138」を混合して作製した赤インキは、比較例 7～8 のように、低分子量領域が除去されていないカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを用いて同様に作製した赤インキと比べ、セロテープ剥離及びヒートシール強度において優れている。このことより、本発明のインキ組成物がポリオレフィン系樹脂フィルムに対し、有用であることが分かる。

表 9 の結果より、実施例 25～30 のように、低分子量域が除去されたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) を接着剤とし、未処理 PP 及び処理 PP をヒートシールにて貼り合わせた系は、低分子量領域が除去されていないカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを接着剤とした系に比べ接着強度が優れている。このことより、本発明の接着剤組成物がポリオレフィン系樹脂フィルムに対し、有用であることが分かる。

請求の範囲

1. ポリオレフィン(I)にカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物から選ばれた少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト共重合した後、塩素含有率が10～30重量%まで塩素化したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンであって、該カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの低分子量領域である分子量2,000以下の成分が2%以下であり、且つ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比率(M_w/M_n)が4以下であるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)からなるポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂。

2. ポリオレフィン(I)が、重量平均分子量10,000～150,000の結晶性ポリプロピレンか又は、重量平均分子量10,000～150,000で且つプロピレン成分を70～97モル%含有し、 α -オレフィンの炭素数が2又は4～6であるプロピレン- α -オレフィン共重合体か又は、重量平均分子量が10,000～150,000で且つプロピレン成分を70～97モル%、ブテン成分を2～25モル%、エチレン成分を2～25モル%含有するプロピレン-ブテン-エチレンの三元共重合体である請求項1記載のポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂。

3. 請求項1又は2記載のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)とアルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂の群から選ばれたこれらの樹脂との重量比が3:7～9:1の割合で混合した樹脂からなるポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂。

4. ポリオレフィン(I)にカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物から選ばれた少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト共重合したカルボキシル基含有ポリオレフィンの低分子量領域を、沸点が120℃以下の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類の群から選ばれた単独溶剤もしくはこれらの混合溶剤を用い、10℃～100℃の温度範囲で溶剤抽出除去した後、塩素含有率が10～30重量%まで塩素化することを特徴としたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンであって、該カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの低分子量領域である分子量2,000以下の成分が2%以下であり、且つ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比率(M_w/M_n)が4以下であるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(II)からなるポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂の製造方法。

5. ポリオレフィン(I)にカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物から選ばれた少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト共重合した後、塩素含有率が10～30重量%まで塩素化したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの低分子量領域を、沸点が120℃以下の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類の群から選ばれたこれらの単独溶剤もしくは混合溶剤を用い、0℃～100℃の温度範囲で溶剤抽出除去することを特徴としたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンであって、該カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの低分子量領域である分子量2,000以下の成分が2%以下であり、且つ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比率(M_w/M_n)が4以下であるカルボ

キシル基含有塩素化ポリオレフィン (II) からなるポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂の製造方法。

6. 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のバインダー樹脂からなるポリオレフィン系樹脂用プライマー組成物。

7. 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のバインダー樹脂からなるポリオレフィン系樹脂用塗料組成物。

8. 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のバインダー樹脂からなるポリオレフィン系樹脂用インキ組成物。

9. 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のバインダー樹脂からなるポリオレフィン系樹脂用接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C09D151/06, C09J151/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C09D151/06, C09J151/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
PATOLIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP, 10-168123, A (Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims; Example 2 (Family: none) | 1-9 |
| X | JP, 9-176562, A (CHISSO CORPORATION), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Examples; Par. No. [0020] (Family: none) | 1-9 |
| X | JP, 4-89832, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 24 March, 1992 (24.03.92), Claims; Example 1 (Family: none) | 1-9 |
| X | JP, 4-88026, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 19 March, 1992 (19.03.92), Claims; Example 1 (Family: none) | 1-9 |
| Y | JP, 6-172565, A (KANSAI PAINT CO., LTD.), 21 June, 1994 (21.06.94), Claims; Par. Nos. [0014], [0031], & GB, 2273064 & DE, 4341694, A1 | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 1999 (06.12.99)

Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05514

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 9-176522, A (Nippon Poriofufu K.K.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. No. [0031] (Family: none) | 1-9 |
| Y | JP, 58-80357, A (Atom Kagaku Toryo K.K.), 14 May, 1983 (14.05.83), Claims; Tables 4, 5 (Family: none) | 1-9 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05514

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁶ C09D151/06, C09J151/06

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁶ C09D151/06, C09J151/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

PATOLIS

| C. 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| X | JP, 10-168123, A (東洋化成工業株式会社), 23. 6月. 1998 (23. 06. 98), 特許請求の範囲, 実施例2 (ファミリーなし) | 1-9 |
| X | JP, 9-176562, A (チッソ株式会社), 8. 7月. 1997 (08. 07. 97), 特許請求の範囲, 実施例, 第20段落 (ファミリーなし) | 1-9 |
| X | JP, 4-89832, A (三井石油化学工業株式会社), 24. 3月. 1992 (24. 03. 92), 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし) | 1-9 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06. 12. 99

国際調査報告の発送日 14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4V 9734
近藤 政 克 印
電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| X | JP, 4-88026, A (三井石油化学工業株式会社), 19. 3月. 1992 (19. 03. 92), 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし) | 1-9 |
| Y | JP, 6-172565, A (関西ペイント株式会社), 21. 6月. 1994 (21. 06. 94), 特許請求の範囲, 第14段落, 第31段落&GB, 2273064&DE, 4341694, A1 | 1-9 |
| Y | JP, 9-176522, A (日本ポリオレフィン株式会社), 8. 7月. 1997 (08. 07. 97), 特許請求の範囲, 第31段落 (ファミリーなし) | 1-9 |
| Y | JP, 58-80357, A (アトム化学塗料株式会社), 14. 5月. 1983 (14. 05. 83), 特許請求の範囲, 第4表, 第5表 (ファミリーなし) | 1-9 |